

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-279752  
 (43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.CI.  
 B01D 53/56  
 B01D 53/81  
 B01D 53/04  
 B01J 20/20  
 C02F 3/34

(21)Application number : 11-087398  
 (22)Date of filing : 30.03.1999  
 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
 (72)Inventor : AOKI TAIDO  
 SUGATA KIYOSHI  
 HASHIZUME TAKAO

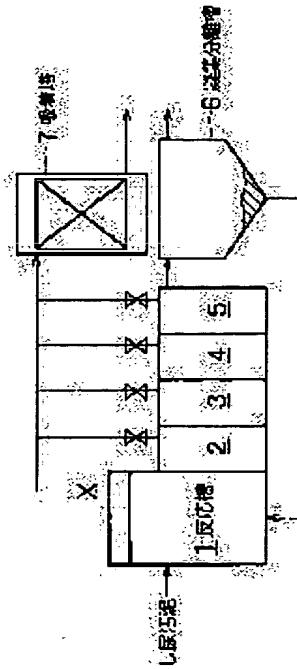
## (54) NITROUS OXIDE ADSORBENT, ADSORPTION TOWER AND WASTE WATER TREATMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To effectively remove nitrous oxide being an earth warming product from waste gas generating in a waste water treatment process by depositing alkali metal such as Na or K into pores of activated carbon.

**SOLUTION:** A nitrous oxide adsorbent is constituted by depositing the alkali metal into the pores of the activated carbon. At that time, the alkali metal is not specified, but sodium or potassium is preferably used from points of the adsorption property and the economy. The adsorption tower for the nitrous oxide contains a nitrous oxide adsorbent in the adsorption tower. The treating object is the waste water containing ammonia. The system is a high load type denitrogen system and the waste water is conveyed from a reaction tank 1, an agitation tank 2, an aeration tank 3, another agitation tank 4, a deaeration tank 5 and a setting and separation tank 6 (a flocculating and precipitation tank) in this order.

The waste gas is treated with an acid and an alkali washing, then is treated at the adsorption tower 7 to separate and remove N<sub>2</sub>O in the waste gas.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-279752  
(P2000-279752A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000.10.10)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク*(参考)
B 01 D 53/56		B 01 D 53/34	1 2 9 A 4 D 0 0 2
53/81		53/04	A 4 D 0 1 2
53/04		B 01 J 20/20	D 4 D 0 4 0
B 01 J 20/20		C 02 F 3/34	1 0 1 A 4 G 0 6 6
C 02 F 3/34	1 0 1		

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 四)

(21)出願番号 特願平11-87998	(71)出願人 000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日 平成11年3月30日(1999.3.30)	(72)発明者 井木 泰道 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社横浜研究所内
	(73)発明者 沢田 浩 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社横浜研究所内
	(74)代理人 100060069 弁理士 奥山 尚男 (外2名)

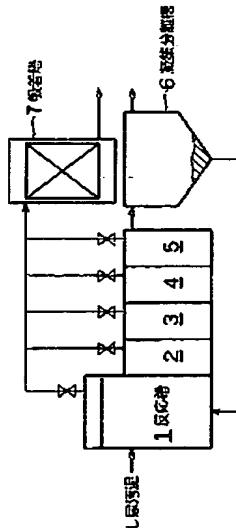
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亜酸化窒素吸着剤、吸着塔および廃水の処理方法

(57)【要約】

【課題】 し尿、下水、畜産廃水等の有機性廃水の窒素成分を生物学的に処理する過程で排出されるN<sub>2</sub>Oを除去するのに好適な吸着剤、吸着塔あるいは廃水処理方法を提供する。

【解決手段】 活性炭の細孔内に、ナトリウム若しくはカリウム等のアルカリ金属を担持させたことを特徴とする亜酸化窒素吸着剤、ガス中に含まれる亜酸化窒素を除去する吸着塔であって、該吸着塔内に上記亜酸化窒素吸着剤を有することを特徴とする亜酸化窒素の吸着塔、並びに、廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理プロセスにおいて、少なくとも反応工程または反応槽にて発生するガスについて、上記吸着塔に経由してから大気中に排出されることを特徴とする廃水処理方法および廃水処理設備。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭の細孔内に、アルカリ金属を担持させたことを特徴とする亜酸化窒素吸着剤。

【請求項2】 上記アルカリ金属が、ナトリウム若しくはカリウムであることを特徴とする請求項1記載の亜酸化窒素吸着剤。

【請求項3】 ガス中に含まれる亜酸化窒素を除去する吸着塔であって、該吸着塔内に請求項1又は2に記載の亜酸化窒素吸着剤を有することを特徴とする亜酸化窒素の吸着塔。

【請求項4】 廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理方法において、少なくとも反応工程にて発生するガスが、請求項3記載の吸着塔を経由した後に大気中に排出されることを特徴とする廃水処理方法。

【請求項5】 廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理設備において、少なくとも反応槽から排出されるガスが、請求項3記載の吸着塔を経由してから大気中に排出されることを特徴とする廃水処理設備。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス中に含まれる亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) を除去する亜酸化窒素吸着剤および廃水処理方法等に関するものである。また、本発明は、ガス中に含まれる亜酸化窒素を除去する吸着塔であって、該吸着塔内に上記亜酸化窒素吸着剤を有することを特徴とする亜酸化窒素の吸着塔を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) は化学的に安定した物質であり、1分子当たりの温室効果能は炭酸ガス ( $CO_2$ ) の数百倍である。このことから、大気中に放出されるガス中に多くの  $N_2O$  が存在すると、地球温暖化やオゾン層破壊などに与える影響は大きく、自然環境にも悪影響を与えることが懸念される。一方、従来から下水処理場やし尿処理場においては、アンモニア等の窒素 (N) 成分による悪臭や不衛生を避けるために、廃水中の窒素成分を除去する工程を経た後、廃棄処分していた。そして、この窒素成分の除去方法としては、例えば生物学的硝化・脱窒反応を利用して、アンモニアを窒素ガス ( $N_2$ ) にまで反応させてから、大気中に放出するプロセスが採用されていた。

【0003】しかしながら、下水処理場やし尿処理場等において生物学的に嫌気・好気性条件下、窒素成分を除去するプロセスでは、その処理過程で上記  $N_2O$  が中間体として存在する。そして実際に、し尿処理場から排出されるガスについて  $N_2O$  濃度測定をすると、かなりの量の  $N_2O$  が排ガス中に含まれており、これらが未処理のまま大気中に放出されているのが現状であった。したがって、廃水処理の過程で生じる排ガス中から、地球温暖化物質である亜酸化窒素を効果的に吸着除去でき、大気中の放出量を抑制できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題点に鑑み、廃水処理の過程において発生する亜酸化窒素に関して、これを含む排ガスを環境に排出する前に効果的に除去できる材料、および該材料を用いた亜酸化窒素の排出低減を可能とした廃水処理方法を開発すべく、鋭意検討した。その結果、本発明者らは、特に、窒素成分を生物学的に除去するプロセスにより排出される  $N_2O$  については、活性炭の細孔内にナトリウム等のアルカリ金属を担持させた吸着剤を用いて吸着除去することによって、かかる問題点が解決されることを見い出した。本発明は、かかる見地より完成されたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、活性炭の細孔内に、ナトリウム若しくはカリウム等のアルカリ金属を担持させたことを特徴とする亜酸化窒素吸着剤を提供するものである。また、本発明は、ガス中に含まれる亜酸化窒素を除去する吸着塔であって、該吸着塔内に上記亜酸化窒素吸着剤を有することを特徴とする亜酸化窒素の吸着塔を提供するものである。

【0006】さらに、本発明は、廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理方法において、少なくとも反応工程にて発生するガス、好ましくは各処理工程にて発生するガスが、上記吸着塔を経由した後に大気中に排出される廃水処理方法を提供するものであり、並びに、廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理設備において、少なくとも反応槽から排出されるガス、好ましくは反応槽、搅拌槽、曝気槽および脱気槽からそれぞれ発生する排ガスを集積し、該排ガスが上記吸着塔を経由してから大気中に排出される廃水処理設備を提供するものである。

【0007】本発明の廃水処理方法を適用するのに好適な処理対象は、し尿、下水、畜産廃水等の有機性廃水が挙げられる。上記したように、し尿処理場や下水処理場等における廃水には、アンモニア等の窒素成分が多量に含まれておらず、これらを生物学的に除去する処理過程で排出される排ガス中に、亜酸化窒素が多く含まれるからである。本発明によれば、アルカリ金属を担持した活性炭からなる吸着剤の作用によって、排ガス中から地球温暖化物質である亜酸化窒素を効果的に吸着除去でき、大気中の放出量を抑制できる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る亜酸化窒素吸着剤および吸着塔について実施の形態（その1）、本発明に係る廃水処理方法および処理設備について実施の形態（その2）、においてそれぞれ詳細に説明する。

## 実施の形態（その1）

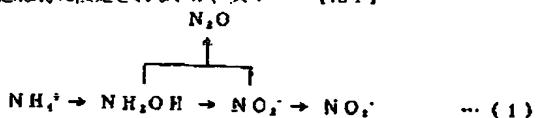
本発明の亜酸化窒素吸着剤は、活性炭の細孔内に、アル

カリ金属を担持させた吸着剤である。上記アルカリ金属としては特に限定されるものではないが、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等が挙げられ、 $N_2O$ の吸着剤として用いた場合の吸着性や選択性などから、ナトリウム若しくはカリウムが好ましく用いられる。

【0009】活性炭としては、通常の吸着能を示す多孔質の炭素質物質であれば、特に制限されることなく広く用いることができ、その形態についても粒状あるいは粉末状のいずれの活性炭も用いることができる。粒状活性炭の平均孔径は、通常約1.2~4.0 Åであり、粉末状活性炭の平均孔径は通常約1.5~4.0 Åである。そして、この活性炭の細孔内表面にアルカリ金属を担持させることによって、本発明に係る亜酸化窒素吸着剤が得られる。細孔内に担持させる方法は特に限定されないが、例えばアルカリ金属溶液に活性炭を含浸し、含浸後に乾燥・焼成すること等によって、十分量のアルカリ金属を活性炭に担持させることができる。また、アルカリ金属の担持量についても、使用される吸着塔の構造や対象となる排ガスによって、適宜変更して使用するものであり、一概に規定されるものではない。

【0010】一方、本発明で吸着除去される対象物の亜酸化窒素は、分子径約2.3 Åの直鎖分子であり、この $N_2O$ 分子は上記活性炭の細孔内に入ることが十分可能な大きさである。このことから、上記活性炭の細孔内には、容易にナトリウム等のアルカリ金属を担持させることができ。活性炭細孔内にアルカリ金属を担持させた吸着剤は、亜酸化窒素を含むガスを内部に流通させることによって、活性炭の細孔内で吸着等が逐次進行して、ガス中の亜酸化窒素が除去される。 $N_2O$ の特性として、アルカリ金属との反応性が高いので、アルカリ金属を担持させた吸着剤は優れた吸着除去性能を有するものと考えられる。

【0011】本発明の亜酸化窒素の吸着塔は、ガス中に含まれる亜酸化窒素を除去する吸着塔であって、吸着塔内に上述した亜酸化窒素吸着剤を有するものである。この亜酸化窒素の吸着塔は、その内部に亜酸化窒素吸着剤を配しており、その装置形態は特に限定されないが、具\*



【0016】上記のような反応を経て、アンモニアは窒素ガスに転換するが、この生物学的に嫌気・好気性条件にて除去する方法では、その反応過程において、中間生成物として $N_2O$ が生成してしまう。この亜酸化窒素は、廃水処理の各過程で排出されるガス中にも、そのま

\* 体的には、例えば固定層吸着塔、移動層吸着塔または流動層吸着塔などの形態がある。固定層吸着塔では、粒状の吸着剤を容器に充填し、その充填層に亜酸化窒素を含むガスを通過させて吸着を行い、移動層吸着塔では、粒状吸着剤の移動層にガスを通して分別吸着により亜酸化窒素の成分分離を行う。流動層吸着塔では、粒状の吸着剤をガスで流動化して吸着を行う。また、これらの吸着塔は、多段の層からなる装置であっても良い。

【0012】吸着剤は、そのまま廃棄処分することもできるが、再生して使用することも可能である。吸着剤の主成分が活性炭およびアルカリ金属であることから、再生するとコスト的には不利になり易いので、通常は使用後に廃棄処分とするのが適当である。

#### 【0013】実施の形態(その2)

本発明の廃水処理方法では、廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理方法において、少なくとも反応工程にて発生する排ガス、好ましくはそれぞれの各処理工程にて発生する排ガスが、上記吸着塔を経由した後に大気中に排出される。この廃水処理方法を実施する廃水システムとしては、廃水から窒素成分を生物学的に除去する処理設備であって、少なくとも反応槽から排出されるガス、好ましくは反応槽、搅拌槽、曝氣槽および脱気槽からそれぞれ排出されるガスを集束し、これら排ガスが上記吸着塔を経由してから大気中に排出される廃水処理設備などが好適に挙げられる。

【0014】し尿、下水、畜産廃水等の有機性廃水の処理においては、これらの廃水中に多量に含まれているアンモニア成分を除去するために、硝化反応および脱窒反応を行なう。これらの反応によって、アンモニアを窒素ガス( $N_2$ )にまで転換して、窒素成分を大気中へ放出する。そして、このアンモニアから窒素ガス( $N_2$ )への転換は、嫌気・好気性嫌菌気下で反応を行う。廃水から窒素成分を生物学的に除去する反応機構は、下式(1)で表される硝化反応、および下式(2)で表される脱窒反応による。

#### 【0015】

##### 【化1】

まの形態で含まれており、上記反応を行う反応工程の他、搅拌工程、曝気工程、脱気工程等のいずれの処理工程においても排ガス中に含有されている。特に、反応工程から排出されるガスには、多量の亜酸化窒素が含まれる。

【0017】廃水処理において、 $N_2O$ が高効率に生成される条件の一例を示せば。

①COD/ $NO_x-N$ の比率が低く、例えば1.5~3.5の範囲であり、

②汚泥滞留時間が3~10日、

③pHが約6.5~8.5の範囲である。

また、同一反応槽にて硝化・脱窒反応を行う間欠曝気方式における $N_2O$ 生成条件を示せば、反応槽内に $NH_4^+$ - $N$ よりも $NO_x-N$ が蓄積されている状態では脱窒反応工程、反応槽内に $NO_x-N$ よりも $NH_4^+-N$ が蓄積されている状態では硝化反応工程、からそれぞれ主に亜酸化窒素が生成される。また、脱窒反応工程にて、嫌気的環境から除々に酸素を供給していくと、 $N_2O$ 還元酸素が不安定になり、 $N_2O$ が生成されるようになる。

【0018】したがって、本実施の形態の処理方法では、 $N_2O$ 排出量の多い反応工程から排出されるガスについては、上記吸着塔に経由してから大気中に排出することが必要である。そして、本発明では、反応工程以外の各処理工程のいずれかにより排出されるガス又は全工程から排出されるガスについても、上記吸着塔に経由してから大気中に排出することが好ましい。これにより、ガス中に含まれる $N_2O$ は、細孔内にアルカリ金属を担持した活性炭により吸着除去され、地球温暖化物質 $N_2O$ の排出が抑制される。

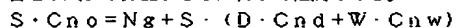
【0019】図1には、本発明に係る処理方法を用いた廃水処理設備の一実施形態を示す。処理対象となるのは、アンモニアを含む廃水である。このシステムは高負荷脱窒方式であり、廃水処理フローは図1に示すように、反応槽1、第1攪拌槽2、曝氣槽3、第2攪拌槽4、脱気槽5、凝集分離槽6(凝聚沈殿槽)の順に送られる。排ガスの処理では、酸・アルカリ洗浄塔(図示せず)処理を行った後、吸着塔7で処理を行う。運転条件としては、例えば生じ尿投入量80K1/d、洗浄槽投入量40K1/dで、約30分1サイクルにて投入ポンプ約6分運転、約24分停止とする間欠投入方式などが挙げられる。反応槽1では、嫌気・好気性雰囲気下にて一定時間、上記硝化反応および脱窒反応が行われる。通常、廃水自体に $N_2O$ は存在していないが、反応槽1内で発生する。

【0020】通常の廃水処理システムにおいて $N_2O$ ガスが採取される場所は、反応槽1、第1攪拌槽2、曝氣槽3、第2攪拌槽4、酸・アルカリ洗浄塔入口などである。これらのうち、反応槽1、第1攪拌槽2、酸・アルカリ洗浄塔入口の各場所における $N_2O$ 発生濃度を測定した結果を、図2~4に示す。上記結果から、 $N_2O$ 濃度は投入周期に追従していることがわかる。そして、 $N_2O$ の主要な発生源は反応槽1であり、最大濃度で比較すると、第1攪拌槽2の3.2倍、洗浄塔入口の2.3倍である。ここで、下式

$$(N_2O\text{発生率}) = (\text{発生} N_2O\text{量}) / (\text{除去} N\text{量})$$

で表される $N_2O$ 発生率は、約り.8%と算出される。

【0021】また、図5は、反応槽1における窒素成分の出入り量を示している。図中、Sはし尿処理量、N<sub>2</sub>は気体として放出される窒素分、Dは生成汚泥量、Wは生成排出量、C<sub>NO</sub>、C<sub>ND</sub>、C<sub>NW</sub>はし尿、汚泥、排水中のそれぞれの全窒素濃度である。そして、気体の状態で反応槽1から排出される窒素成分のうちで、 $N_2O$ の占める割合を下式より算出すると、約8%程度である。



【0022】本実施の形態では、このような廃水処理設備の反応槽1、搅拌槽2、4、曝氣槽3および搅拌槽5から、それぞれ発生する排ガスを集積して、これら排ガスが本発明に係る吸着塔7を経由してから大気中に排出されるように配設される。この吸着塔7により、それぞれの槽から排出されるガス中の $N_2O$ を、選択的に分離除去することができる。各槽から吸着塔7に至るまでの配管には、適宜、閑閑弁や調節弁等を設けてもよい。上述したように、反応槽1からの排ガスには、他の槽からの排ガスよりも多くの亜酸化窒素が含まれており、これら各槽間での濃度差を考慮して、吸着塔7に送るガスの成分をバルブ調整等によって制御することもできる。吸着塔7における処理量は、例えば、全ての槽から排出されるガスを処理する場合の全体量として、1分あたり約100~1000立方メートル(m<sup>3</sup>)である。

#### 【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、廃水処理の過程において発生する亜酸化窒素に係し、これを含む排ガスを環境に排出する前に効果的に除去できる吸着剤を提供できる。また、本発明の処理方法によれば、アルカリ金属を担持した活性炭からなる吸着剤の作用によって、排ガス中から地球温暖化物質である亜酸化窒素を効果的に吸着除去でき、大気への放出量を抑制できる。そして、本発明は、特に廃水処理場などで窒素を生物学的に処理する過程で排出される $N_2O$ を除去するのに好適であり、し尿、下水、音産廃水等の有機性廃水の処理に効果的に利用することができ、産業上大きな意義を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る廃水処理設備の一実施形態を概略的に示す構成図である。

【図2】廃水処理設備運転の際に、反応槽における $N_2O$ 発生濃度の変化を測定したグラフである。

【図3】廃水処理設備運転の際に、第1攪拌槽における $N_2O$ 発生濃度の変化を測定したグラフである。

【図4】廃水処理設備運転の際に、酸・アルカリ洗浄塔入口における $N_2O$ 発生濃度の変化を測定したグラフである。

【図5】廃水処理設備の反応槽における窒素成分の出入りを模式的に示す図である。

#### 【符号の説明】

(5)

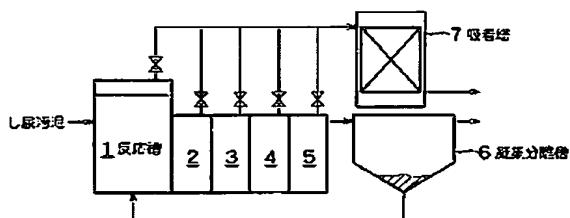
特開2000-279752

8

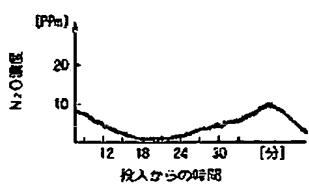
1 反応槽  
 2 第1攪拌槽  
 3 呼気槽  
 4 第2攪拌槽  
 5 脱気槽  
 \* 6 蒸集分離槽  
 7 吸着塔  
 8 し尿等  
 9 排水  
 \* 10 汚泥

7

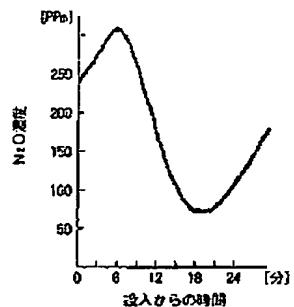
【図1】



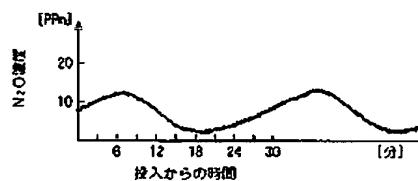
【図3】



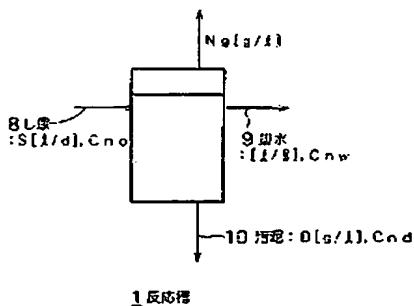
【図2】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(72)発明者 橋爪 隆夫  
神奈川県横浜市中区鎌町12番地 三菱重工  
業株式会社機械製作所内

F ターム(参考) 4D002 AA12 BA04 CA07 CA08 CA09  
DA01 DA02 DA03 DA41  
4D012 CA15 CB12 CC07 CC14 CG01  
CG03 CH10  
4D040 BB08 BB57  
4G056 AA028 AA05C BA09 BA23  
CA28 DA02